熱起電力と電気伝導度の一般的関係

— 久保公式による —

京大・理・物理　　奈良重俊

（５月１９日受理）

§1．緒　　言

金属の熱起電力と電気伝導度の間には，Mott Rule と呼ばれる関係式

$$\alpha = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k_B^2 T}{e} \left[\frac{1}{\sigma(E)} \frac{\partial \sigma(E)}{\partial E} \right]_{E=E_F} \tag{1}$$

が成立していることは古くから知られており，輸送係数をBoltzmannの輸送方程式により求めるというわく内での最も一般的な証明はZimanの著書，「Electrons and Phonons」[1] に見られる。最近では（1）の別の導き方が二つほどの論文に見られる。一つは，M.Cutler[2] によるもので，彼は電気伝導度が，

$$\sigma = -\int_{-\infty}^{+\infty} \sigma(E) \left(\frac{\partial f}{\partial E}\right) dE , \tag{2}$$

（ただし f はFermi・Dirac の分布関数で，

$$f(E) = \left[1 - \exp\left\{ (E-E_F)/k_B T \right\} \right]^{-1} \tag{3}$$

である。），（2）のように表わされることに着目し，電場 ε がかかっているときの微分電流密度が

$$j(E) = -\sigma(E)\left(\frac{\partial f}{\partial E}\right) \varepsilon \tag{4}$$

であることから，直観的に電子の flux が電流の他にエネルギー $E-E_F$ をも輸送すると考え，それを

$$q(E) = -\frac{j(E)}{e}(E-E_F)$$

$$= \frac{\sigma(E)}{e}(E-E_F)\left(\frac{\partial f}{\partial E}\right)\varepsilon \qquad (5)$$

として，Peltier 係数が

$$\pi = \frac{q}{j}, \qquad (6)$$

と書け，かつ，Onsager の相反則による，π と α の関係

$$\pi = \alpha T \qquad (7)$$

より，

$$\alpha = \frac{\pi}{T} = \frac{q}{j}\frac{1}{T}$$

$$= \frac{1}{\sigma}\int_{-\infty}^{+\infty}\sigma(E)\frac{(E-E_F)}{eT}\left(\frac{\partial f}{\partial E}\right)dE \qquad (8)$$

となるとした。

ただし j，q と $j(E)$，$q(E)$ とは (2) 式における σ と $\sigma(E)$ のようなエネルギーに関する積分が行われていると考えてある。(8) 式から (1) 式へは Fermi・Dirac 分布関数を含む積分公式を用いれば移ることができる。

もう一つは K. Levin, B. Velicky, 及び H. Ehrenreich[3] らによるもので，電流密度演算子の電場に対する線形応答を表わす久保公式

$$\chi_{JJ} \propto \langle [J(R, t), J(R', t')] \rangle, \qquad (9)$$

(ただし [……] は交換子，< …… > はアンサンブル平均) の演算子を，温度勾配の存在するときにそのまま流用して

$$J\,(\mathrm{R}',\ \mathrm{t}') \rightarrow J^{q}\,(\mathrm{R}',\ \mathrm{t}') \tag{10}$$

というエネルギー束の演算子におきかえて（1)式を導くものである。これら二通りのやり方の結果として，系の輸送現象をおこす機構，たとえば散乱体が異る，などの如何にかかわらず（1）式が成立するだろうということは予想される。しかし，これらの導き方は共に，はなはだ直観的にすぎると考えられ，また後者のやり方には温度勾配は摂動ハミルトニアンとしての露わな形には書けないことに対する考慮を欠いていると思われる。従って（1）式をよりくわしく導いてみるのもあながち無益ではないと考え以下，この小論で述べてみることにしたい。

§2．熱的な攪乱と久保公式

温度勾配のように，系に対して，微視的な摂動ハミルトニアン（たとえば電磁場による摂動）の形にかくことのできない外部からの攪乱で系の力学変数がどのような応答をするかはすでにR.Kubo，M.Yokota，S.Nakajima の論文[4]により，定式化されている。彼らのやり方の本質的な部分と結果のみを引用するにとどめるとし，それは次のようになる。

系を記述する変数が巨視的にしか定義できない場合，（たとえば圧力，温度など）はそれに共役な変数はエントロピーを用いることにより定義をする。巨視的な変数をわずかに変化させることによって生じる攪乱は摂動ハミルトニアンの形には書けないが，そのような非平衡系での密度行列は

$$\rho = \exp\left[\, \beta(\Omega - \mathcal{H}) - \beta \sum_{j} A_j\ D_j \,\right] \tag{11}$$

と書ける。[4] ただし $\beta = 1/k_B\,T$，$\mathcal{H}$ は系のハミルトニアン，D_j（$j = 1, 2, \cdots\cdots$）は巨視的変数，A_j はエントロピーを用いて表わされた D_j に共役な一般化された変数であり，Ω は規格化の因子である。密度行列の形だけは通常の摂動ハミルトニアンにより表わすことのできる攪乱を加えた時と変化がない。これがLevin，et．al の行った(10）式のすりかえが実際はできないものであるにもかかわらず，正しい結果を得られた一因になっていると考えられる。

巨視的な輸送方程式は J を電流， Q を熱流として

$$\boldsymbol{J} = \mathrm{L}_{\varepsilon\varepsilon} : \left[\boldsymbol{\mathcal{E}} - \frac{T}{\mathrm{e}} \nabla \left(\frac{\zeta}{T} \right) \right] + \mathrm{L}_{\varepsilon T} : \frac{\nabla T}{T} \tag{12}$$

$$\boldsymbol{Q} = - \mathrm{L}_{T\varepsilon} : \left[\boldsymbol{\mathcal{E}} - \frac{T}{\mathrm{e}} \nabla \left(\frac{\zeta}{T} \right) \right] + \mathrm{L}_{TT} : \frac{\nabla T}{T} \tag{13}$$

と書かれる。ただし $\mathrm{L}_{\varepsilon T}$ ……… 等は輸送係数で二階のテンソルであり， ζ は 化学ポテンシャルである。電磁場の線形応答理論は $\mathrm{L}_{\varepsilon\varepsilon}$ に対する表現を与えるものであるが，前掲の論文 (4) により， $\mathrm{L}_{\varepsilon T}$ つまり熱起電力も， (11) 式とそのほか若干の仮定によって

$$\mathbf{k} \cdot \mathrm{L}_{\varepsilon T} \cdot \mathbf{k} = \lim_{s \to +0} \int_0^{\infty} e^{-st} dt \int_0^{\beta} d\lambda < \dot{\varepsilon}_{-\mathbf{k}} (-i\hbar\lambda)\, \dot{n}_{\mathbf{k}}(t) >, \tag{14}$$

$$\alpha = \frac{1}{\mathrm{e} T \sigma} (\mathrm{e}\, \mathrm{L}_{\varepsilon T} - \sigma\zeta) \tag{15}$$

と表わされる。ただし $\dot{\varepsilon}_{-\mathbf{k}}(-i\hbar\lambda)$ はエネルギー密度（ハイゼンベルグ表示）のフーリエ成分の時間微分， $\dot{n}_{\mathbf{k}}(t)$ は同じく電荷密度のそれである。(14) 式を熱的攪乱に対する久保公式と呼ぶならば，これは (9) 式と導出のし方は異るが表式は同一であることがわかる。次の節からこの小論の目的であるところの $\mathrm{L}_{\varepsilon\varepsilon}$ と (14)，(15) 式の間の一般的関係を求める議論に進むことにする。

§3. 熱起電力と電気伝導度

前節で得られた $\mathrm{L}_{\varepsilon T}$ の表式，はエネルギー密度，及び電流密度の保存則

$$\dot{\varepsilon}_{\mathbf{k}} = - i\, \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{Q}_{\mathbf{k}} , \tag{16}$$

$$\dot{n}_{\mathbf{k}} = - i\, \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{J}_{\mathbf{k}} , \tag{17}$$

により書き換えることができ，等方的な場合には

$$L_{\varepsilon T} = \lim_{s \to +0} \int_0^{\infty} e^{-st}\, dt \int_0^{\beta} d\lambda \langle \boldsymbol{Q}_{-\mathbf{k}}(-i\hbar\lambda)\, \mathbf{J}_{\mathbf{k}}(t) \rangle \tag{18}$$

とスカラー表現に表わすことができる。又 $L_{\varepsilon\varepsilon}$ は同様に

$$L_{\varepsilon\varepsilon} = \lim_{s \to +0} \int_0^{\infty} e^{-st}\, dt \int_0^{\beta} d\lambda \langle \mathbf{J}_{-\mathbf{k}}(-i\hbar\lambda)\, \mathbf{J}_{\mathbf{k}}(t) \rangle \tag{19}$$

となる。より詳しい考察を進めるには系に対するいくつかの仮定を導入する必要があるが，それらは一般的なものであり，系の細かい個性にかかわるものではない。それらは

（i） 系のハミルトニアンは一粒子ハミルトニアンの和の形に書けること。つまり

$$\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}_i, \qquad \mathcal{H}_i = \frac{\boldsymbol{P}_i^2}{2m} + v_i \tag{20}$$

の形となること。v_i は電子の感ずるポテンシャルである。

（ii） 電流密度の演算子も同様に

$$J = \sum_i \boldsymbol{j}_i = \frac{e}{m} \sum_i \boldsymbol{P}_i \tag{21}$$

と書けること。

（iii） エネルギー流束密度が

$$\boldsymbol{Q} = \sum_i \boldsymbol{q}_i = \frac{1}{2m} \sum_i (\boldsymbol{P}_i \mathcal{H}_i + \mathcal{H}_i \boldsymbol{P}_i) \tag{22}$$

の形に書けること。

である。（i）はこの系では電子－電子相互作用を無視していることを示している。最も強い仮定は（iii）と考えられる。エネルギー流束密度演算子のとり方は何人かの人によりとりあげられており，Mori[5]や Luttinger[6]らの提案は（22）とは少し異っている。（iii）の仮定は考慮が払われるべきである。

（20），（21），（22）の仮定を持込むと第二量子化の手法を用いるのがこれからの議論に便利となる。系の第二量子化された波動関数 $\boldsymbol{\Psi}(\mathbf{r})$ を用いて，(20)，(21)，(22) は

$$\mathscr{H} = \int \Psi^{+}(\mathbf{r}) \, \mathscr{H} \, \Psi(\mathbf{r}) \, d^3 r \tag{23}$$

$$\boldsymbol{J} = \int \Psi^{+}(\mathbf{r}) \, \boldsymbol{j} \, \Psi(\mathbf{r}) \, d^3 r \tag{24}$$

$$\boldsymbol{Q} = \int \Psi^{+}(\mathbf{r}) \, \boldsymbol{q} \, \Psi(\mathbf{r}) \, d^3 r \tag{25}$$

と表わされる。(18), (19) 式に出て来る演算子の積のアンサンブル平均は, A, B を一粒子演算子の和で書ける任意の演算子とすれば;

$$\begin{aligned} \langle A(-i\hbar\lambda)\, B(t) \rangle &= \langle A(0)\, B(t+i\hbar\lambda) \rangle \\ &= \mathrm{Tr}\ \rho(\mathscr{H})\, A(0)\, B(t+i\hbar\lambda) \\ &= \mathrm{Tr}\ f(\mathscr{H})\, a(0) \left\{ 1 - f(\mathscr{H}) \right\} b(t+i\hbar\lambda) \\ &= \langle f(\mathscr{H})\, a(0) \left\{ 1 - f(\mathscr{H}) \right\} b(t+i\hbar\lambda) \rangle \end{aligned} \tag{26}$$

と書ける。ただし

$$A = \sum_i a_i \ , \qquad B = \sum_i b_i \ , \tag{27}$$

であり, (26) 式の最後の等式の < …… > は一粒子状態に関する行列の跡 (trace) をとることを意味し, $f(\mathscr{H})$ は一粒子の密度行列であり, $b(\tau)$ は一粒子ハミルトニアン $\mathscr{H}$ によるHeisenberg 表示を表わしているとする。(26) 式は (23), (24), (25) 式と

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_i \phi_i(\mathbf{r})\, d_i \tag{28}$$

を用いると少しめんどうな計算により示すことができる。ただし d_i は消滅演算子である。(26) 式の最後の式が最終的に

$$T_r \left[g_1(\mathscr{H})\, x\, g_2(\mathscr{H})\, y \right] \tag{29}$$

の形に変形していくことができることは明らかである。ここに g_1, g_2 はハミルトニア

ン$\mathscr{H}$の任意の関数，x，y はハミルトニアンの関数でない任意の演算子である。たとえば（26）式で，系を電子系とすれば f ($\mathscr{H}$) は Fermi・Dirac の分布関数，a，b を共に電流密度演算子とすれば，（29）は（26）から変形され，

$$T_r \left[e^{i\mathscr{H}t/h - \lambda\mathscr{H}} f(\mathscr{H}) \frac{e}{m} \boldsymbol{P} \{ 1 - f(\mathscr{H}) \} e^{-it\mathscr{H}/h + i\mathscr{H}} \frac{e}{m} \boldsymbol{P} \right] \tag{30}$$

となる。ただし

$$f(\mathscr{H}) = \frac{1}{1 + \exp\left[\dfrac{\mathscr{H} - \zeta}{k_B T}\right]} \tag{31}$$

である。

（29）式は Dirac のデルタ関数を用いれば，更に

$$T_r \left[g_1(\mathscr{H}) \ x \ g_2(\mathscr{H}) \ y \right]$$

$$= \iint d\xi d\eta \ g_1(\xi) \ g_2(\eta) \ \mathrm{Tr} \left[\delta(\xi - \mathscr{H}) \ x \ \delta(\eta - \mathscr{H}) \ y \right] \tag{32}$$

と書かれる。さて

$$\boldsymbol{j} = \frac{e}{m} \boldsymbol{P} \tag{33}$$

$$\boldsymbol{q} = \frac{1}{2m} (\boldsymbol{P}\mathscr{H} + \mathscr{H}\boldsymbol{P}) \tag{34}$$

と（26）式，（29）式，（32）式を用いて，（18），（19）式に代入すると $L_{\varepsilon\varepsilon}$, $L_{\varepsilon T}$ は結局，

$$L_{\varepsilon\varepsilon} = \frac{e^2}{2m^2} \int_0^\beta d\lambda \int_0^\infty e^{-st} dt \ e^{(\eta-\xi)\lambda} \ e^{it(\xi-\eta)/h} \left[1 - f(\xi) \right] f(\eta)$$

$$\times \iint d\xi d\eta \ \mathrm{Tr} \left[p \ \delta(\xi - \mathscr{H}) \ p \ \delta(\eta - \mathscr{H}) \right], \tag{35}$$

$$(s \to +0)$$

及び

$$L_{\varepsilon T} = \frac{e}{2m^2}\int_0^\beta d\lambda \int_0^\infty e^{-st} dt\, e^{(\eta-\xi)\lambda}\, e^{it(\xi-\eta)/h}(\xi+\eta) f(\eta)[1-f(\xi)]$$

$$\times \iint d\xi d\eta\, T_r\, [\, p\,\delta(\xi-\mathcal{H})\, p\,\delta(\eta-\mathcal{H})\,], \quad (s\to+0) \qquad (36)$$

となる。λ, t に関する積分を実行し，よく知られた公式,

$$\lim_{s\to+0} i\frac{1}{\frac{\xi-\eta}{\hbar}+is} = i\,[\, \boldsymbol{P} h\frac{1}{\xi-\eta} + i\,\delta(\frac{\xi-\eta}{h})\,] \qquad (37)$$

を用いると，簡単な式に変形することができ,

$$L_{\varepsilon\varepsilon} = \frac{2e^2}{m^2}\int_{-\infty}^{+\infty} d\eta\, f(\eta)\,\{1-f(n)\}\, I_{p,p}(\eta,\eta) \qquad (38)$$

$$L_{\varepsilon T} = \frac{2e}{m^2}\int_{-\infty}^{+\infty} d\eta\, f(\eta)\,\{1-f(\eta)\}\,\eta\, I_{p,p}(\eta,\eta) \qquad (39)$$

となる。ただし，$I_{p,p}(\eta,\eta)$ は

$$I_{p,p}(\eta,\eta) = T_r\,[\, p\,\delta(\eta-\mathcal{H})\, p\,\delta(\eta-\mathcal{H})\,] \qquad (40)$$

である。熱起電力は (38), (39), (15) 式を用いれば,

$$\alpha = \frac{1}{eT\sigma}\{\frac{2e^2}{m^2}\int_{-\infty}^{+\infty} d\eta\, f(\eta)\,\{1-f(\eta)\}\,\eta\, I_{p,p}(\eta,\eta)$$

$$-\zeta\frac{2e^2}{m^2}\int_{-\infty}^{+\infty} d\eta\, f(\eta)\,\{1-f(\eta)\}\, I_{p,p}(\eta,\eta)\}$$

$$= \frac{1}{eT\sigma}\,\frac{2e^2}{m^2}\int_{-\infty}^{+\infty} d\eta\, f(\eta)\,\{1-f(\eta)\}\,(\eta-\zeta)\, I_{p,p}(\eta,\eta) \qquad (50)$$

と書き表わされる。今電気伝導度 (38) が,

$$\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma(\eta)\, f(\eta) \left\{ 1 - f(\eta) \right\} d\eta \qquad (51)$$

$$\sigma(\eta) = \frac{2e^2}{m^2} I_{p,p}(\eta, \eta) \qquad (52)$$

と微分伝導度 $\sigma(\eta)$ を用いて書けることを用いれば最終的に熱起電力 α は

$$\alpha = \frac{1}{eT\sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} d\eta\, f(\eta) \left\{ 1 - f(\eta) \right\} (\eta - \zeta)\, \sigma(\eta) \qquad (53)$$

と書かれる。

これまでは(20)，(21)，(22) で行った仮定以外は何の近似もしていないことに注意されたい。(51) と (53) を見れば，その間にある関係は明らかである。

§4．電子系と分布関数

この節では (51) 式と (53) 式を分布関数が特別な場合のときに考える。今電子系を扱っているとするならば， $f(\eta)$ は二通りのとり方がある。

(i) 電子系が十分縮退している，言い換えれば金属を問題にしている場合。

(ii) 電子系が縮退していない時，つまり半導体のような電子状態を持つ時

の二通りである。(i) の時は $f(\eta)$ を Fermi・Dirac の分布関数とし，かつ

$$f(\eta) \left\{ 1 - f(\eta) \right\} = -\left(\frac{\partial f}{\partial \eta} \right) \qquad (54)$$

であることを用いれば，

$$\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(-\frac{\partial f}{\partial \eta} \right) \sigma(\eta)\, d\eta \qquad (55)$$

$$\alpha = \frac{1}{eT\sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(-\frac{\partial f}{\partial \eta} \right) (\eta - \zeta)\, \sigma(\eta)\, d\eta \qquad (56)$$

により（1）式の関係を得るのは，$\phi(\eta)$ を η の関数として，

$$f(\eta) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{\eta-\zeta}{k_B T}\right]} \tag{57}$$

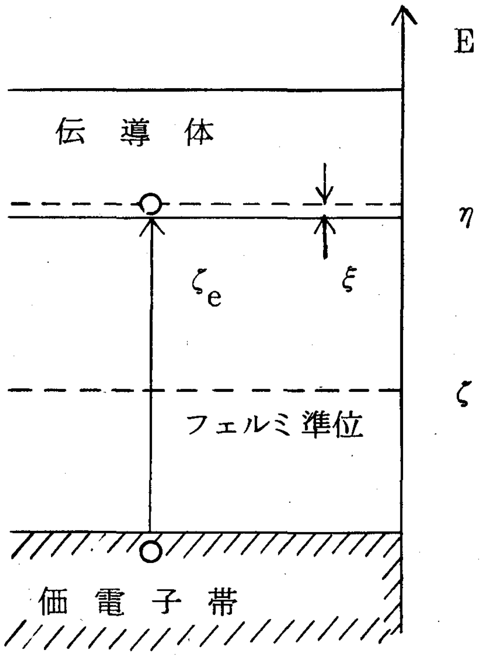
を含む積分公式.

$$\bar{\phi} = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\eta)\left(-\frac{\partial f}{\partial \eta}\right) d\eta$$

$$= \phi(\zeta) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \phi''(\zeta) + \cdots\cdots \tag{58}$$

を用いれば容易に得られる。

（ii）の場合はたとえば図のような場合には（57）式で



$$\eta - \zeta = \zeta_e + \xi \gg k_B T$$

とすれば，

$$\frac{1}{1 + \exp\left[(\eta-\zeta)/k_B T\right]}$$

$$\simeq \exp\left[-\frac{\lambda+\zeta_e}{k_B T}\right] \tag{59}$$

となり，この場合には

$$\alpha = \frac{1}{eT}\frac{1}{\sigma}\frac{\partial \sigma}{\partial T} + \frac{1}{e}\frac{\partial \zeta_e}{\partial T} \tag{60}$$

が得られる。ここに ζ_e は，$n(\xi)$ を状態密度として，

$$N = \int_0^{\infty} \exp\left[-\frac{\xi+\zeta_e}{k_B T}\right] n(\xi)\, d\xi \tag{61}$$

からきめられる。(60)はもちろん図のような場合で，しかも hole の効果を考えていないので単なる例にしかすぎないことを考え置かねばならない。もし(61)式で決まる ζ_e の温度変化が(60)式において第一項に対し，無視できるとすると，

$$\alpha \cong \frac{k_B}{e} \frac{\partial \log \sigma(T)}{\partial \log k_B T} \tag{60$'$}$$

となる。

§5. 結 論

電気伝導度と熱起電力の関係は電子系について言えば

(i) 電子のエネルギー分布が縮退している時

$$\alpha = \frac{1}{eT} \left[\frac{1}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial E} \right]_{E=E_F} \tag{62}$$

(ii) 縮退していないときは

$$\alpha \simeq \frac{k_B}{e} \frac{\partial \log \sigma}{\partial \log k_B T} \tag{63}$$

の関係にあり，これは系に存在する電子の散乱体などの性質によらず電子の状態分布のみで定まるものである。かつ(62), (63)は Boltzmann の輸送方程式の計算のわく組みから求められたものと一致している。[1)]

最後にこの小論を書くに当り，その動機を与え，かつ有益な助言をして下さった松原武生先生に深く感謝を表わしたいと思います。

参 考 文 献

1) J.M.Ziman; "Electrons and Phonons".

2) M.Culter, Phil・Mag., 25, 173 (1972).

3) K.Levin, B.Velicky, and H.Ehrenreich; Phys. Rev., B2, 1771 (1970).

4) R.Kubo, M.Yokota and S.Nakajima ; J.Phys. Soc. Japan, 12, 1203 (1957).

5) H.Mori ; Phys. Rev., 112, 1829 (1958).

6) J.M.Luttinger ; Phys. Rev., 135A 1505 (1964).